

特表平7-508550

第3部門第3区分

(43)公表日 平成7年(1995)9月21日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I
C 0 8 L 71/12	L Q M	9167-4 J	
C 0 8 G 65/48	M Q U	9167-4 J	
C 0 8 K 5/3415			

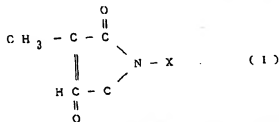
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平6-502896	(71)出願人	アクソ ノーベル ナムローゼ フェンノ ートシャップ
(86)(22)出願日	平成5年(1993)6月29日		オランダ国、6824 ビーエム アンヘム、 フェルベルウエヒ 76
(85)翻訳文提出日	平成6年(1994)12月28日	(72)発明者	ジェレニック、ジェルネ
(86)国際出願番号	P C T / E P 9 3 / 0 1 6 7 0		オランダ国、7433 シーエー シャルカ ー、ド ポッテリー 15
(87)国際公開番号	W O 9 4 / 0 1 4 8 5	(72)発明者	タルマ、アウケ、ゲラルダス
(87)国際公開日	平成6年(1994)1月20日		オランダ国、7437 エーティール バス メン、ボラクストラート 34
(31)優先権主張番号	9 2 2 0 1 9 6 7 . 4	(72)発明者	ホベ、ピーター
(32)優先日	1992年7月1日		オランダ国、7391 エイチエル トウェ ロ、エスドーンラン 3
(33)優先権主張国	欧州特許機構(E P)	(74)代理人	弁理士 松井 光夫
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, US		

(54)【発明の名称】 ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を変性する方法

(57)【要約】

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を変性する方法において、該樹脂組成物の融点より上でありかつ融成温度より下の温度において、該樹脂組成物の溶解粘度を低下させるのに有効な量のシトラコニミド系化合物の存在下で方法を実施し、該シトラコニミド系化合物は式(1)

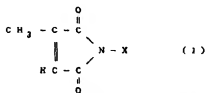


により示され、ここでXは水素、C₁~C₁₈アルキル基、C₂~C₁₈アルケニル基、C₂~C₁₈アルキニル基、C₃~C₁₈シクロアルキル基、C₃~C₁₈シクロアルケニル基、C₃~C₁₈シクロアルキニル基、C₆~C₁₈アリール基、C₇~C₃₀アラルキル基、C₇~C₃₀アルカリアル基、及びC₇~C₃₀アルケンアリール基より成る

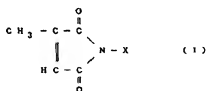
群から選ばれ、これら基のいずれも線状又は分枝状であることができ、かつ1以上のアミノ、カルボキシ、シアノ、ハロゲン、エステル、オキシラン、エーテル、ニトロ、ヒドロキシ及びアルコキシ基で置換されている又はされていないことができる。また、官能基含有シトラコニミド系化合物での変性により、樹脂組成物中に官能基が導入される。

請求の範囲

1. ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を合成する方法において、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を、該樹脂組成物の融点より上でありかつ融点より下の温度において、該樹脂組成物の熔融粘度を有意に低下させるのに有効な量のシトラコニミド系化合物と反応させることを特徴とし、該シトラコニミド系化合物は



により示され、ここでXは水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルケニル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルキルニル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルケニル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルケニル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルカリール基、及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルケンアリール基より成る群から選ばれ、これら基のいずれも鎖状又は分枝状であることができ、かつ1以上のアミノ、カルボキシ、シオ、ハロゲン、エステル、オキサン、エーテル、ニトロ、ヒドロキシ及びアルコキシ基で置換されている又はされていないところの方法。



(ここでXは水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルケニル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルキルニル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルケニル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルケニル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルカリール基、及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルケンアリール基より成る群から選ばれ、これら基のいずれも鎖状又は分枝状であることができ、かつ1以上のアミノ、カルボキシ、シオ、ハロゲン、エステル、オキサン、エーテル、ニトロ、ヒドロキシ及びアルコキシ基で置換されている又はされていないことができる)。

2. Rが $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルカリール基である請求項1の方法。
3. Rが $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルケニル基である請求項1の方法。
4. ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がステレン系物質を1:20~20:1の比で更に含んでいる請求項1~3のいずれか一つに記載の方法。
5. ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がポリアミドを更に含む請求項1~3のいずれか一つに記載の方法。
6. シトラコニミド系化合物が、組成物中のポリマー化合物の合計重量に基づいて0.1~20重量%の量である請求項1~5のいずれか一つに記載の方法。
7. 変性された樹脂組成物が、組成物中のフリーラジカル開始剤を用いて製造される請求項3の方法。
8. 請求項1~7のいずれか一つに記載の方法により作られた、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物。
9. 請求項8に従う変性されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物の少くとも一層を含む物品。
10. ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を合成するために、下記式(1)で示されるシトラコニミド系化合物を用いる方法。

明細書

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を合成する方法

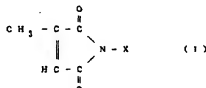
本発明は、シトラコニミド化合物の存在下でポリフェニレンエーテル樹脂組成物を合成する方法、該樹脂組成物の変性においてシトラコニミド化合物を用いる方法、本方法により変性された樹脂組成物、及び変性樹脂組成物を含む物品に関する。本発明方法の主な利点は、樹脂組成物のマルチフロー特性の改善である。

ポリフェニレンエーテル樹脂は、比較的高い熔融粘度と融点を持つ高性能エンジニアリング無機性樹脂である。それらは、高温特性を要求する多くの工業用途に有用であり、フィルム、繊維及び成形品へと形成されうる。しかし、ポリフェニレンエーテル樹脂が大きな欠点を有することが知られている。この樹脂の高い熔融粘度及び融点の故に、それらは高い成形温度及び成形圧力を必要とする。このことは、熔融加工において困難をもたらす。従って、これら樹脂組成物又は組成物の熔融流動特性を改善する試みがなされてきた。

たとえば、ヨーロッパ特許出願EP 0 257 426号は、ポリフェニレンエーテル樹脂の流動特性を改善するための方法においてマレイミドの使用を開示する。ヨーロッパ特許出願EP 0 121 974号は、無出発降下におけるポリフェニレン

エーテル樹脂の分子量の増大を抑制するためにマレイミドを用いることを開示する。明細書中の実施例は、炭化された場合におけるポリフェニレンエーテル樹脂の熔融粘度の低下を示す。また、チバ、*Jet. Pol. Sci. Techn.*, 第16巻, 第3, 1989, pp23~30は、マレイミドがポリフェニレンエーテル樹脂の熔融流動特性に影響を与えることを開示する。しかし、この文献によると、マレイミドは熔融混合プロセスの際にポリフェニレンエーテルと反応することを示していない。

本発明に従い、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を炭化する方法において、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を、該樹脂組成物の融点より上でありかつ炭化温度より下の温度において、炭化樹脂組成物の熔融粘度を有意に低下させるのに有効な量のシトラコニミド系化合物と炭化させることを特徴とし、該シトラコニミド系化合物は式(1)



により示され、ここでXは水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルケニル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルケニル基、

$\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アルキル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アルキル基、及び $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アルケニル基より成る群から選ばれ、これらのいずれも該炭化は分枝状であることができ、かつ1以上のアリノ、カルボキシル、シアノ、ハロゲン、エステル、オキシラン、エーテル、ニトロ、ヒドロキシ及びアルコキシ基で置換されている又はされていないところの方法が提供される。該シトラコニミド系化合物の使用は、炭化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物及び炭化されている炭化性で炭化されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物と比べて、炭化されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物の熔融流動特性の改善をもたらす。

本発明の炭化方法の第2の側面は、炭化含有シトラコニミド系化合物での炭化によりポリフェニレンエーテル樹脂組成物中に官能基を導入することである。

本特許第 4,654,405号明細書は、ポリフェニレンエーテル樹脂を、カルボン酸を含むエチレン性不飽和化合物と熔融加工することによるポリフェニレンエーテル樹脂のカルボキシル化を開示する。そのような化合物の例は、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルコン酸、無水シトラコニミド、無水テトラヒドロフタル酸など、ならびにそれらのカルボン酸、エステル、アミド及びイミド誘導体、すなわちマレイン酸、イタコン酸、フマル酸、フマレスト、マレイミド、テトラヒドロフタルイミドなどを包含する。無水マレイン酸、イタコン酸及び無水コハク酸

のものが、その特許明細書で例示されている炭化剤である。これらの化合物は、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の炭化において十分に機能することが、今見いだされた。

本特許第 4,654,405号明細書で示唆された炭化の可能な炭化剤のうち、シトラコニミド類が、炭化された樹脂の熔融流動特性を著しく改善する能力の故に、他の化合物よりも著しく優れたことを我々は見出した。また、ある官能基含有シトラコニミド類は、熔融流動特性の改善に加えて、樹脂を炭化するために使用できることを我々は見出した。

1987/005050号公報は、ポリフェニレンエーテル樹脂の官能化のために、官能化マレイミドの使用を開示する。官能化プロセスの際の熔融粘度の低下は示唆されている、また本発明のシトラコニミド類の使用も示唆されていない。

最後にドイツ特許出願 33 35 40 119号は、マレイミド化合物によるポリフェニレンエーテル樹脂の炭化を記述する。広い式はシトラコニミド化合物を包含するけれど、それらは特に関示されていない。また開示されていない。また、ポリスチレンなしのポリフェニレンエーテル樹脂はマレイミド化合物の存在下で炭化され、熔融粘度の増大をもたらす述べられている。従って、その特許出願は、本発明とは逆の方向へと指示している。

シトラコニミド類は、公知の化合物であり、下記文献に開示された方法のいずれによっても調製できる。Schott, A. N. B., *J. Org. Chem.*, 25 巻, p 1012 (1960); Pease,

aschen, G. V. and Timmerman, D., *Makromol. Chem. Chem.*, 274, p 112 (1964); 及び Ghosh, T., *Polymer Journal*, 12巻, No. 11, pp 789-807 (1980)。これらの開示は、引用することにより本明細書に組み込まれるものとする。

適当なシトラコニミド類とは、シトラコニミド、及び置換シトラコニミド類たとえばN-(1-ブチル)シトラコニミド、N-ペンチルシトラコニミド、N-(2-デシル)シトラコニミド、N-(オクタデシル)シトラコニミド、N-(3-ノルボルナド)シトラコニミド、N-カルボキシメチルシトラコニミド、2-シトラコニミド酢酸、2-シトラコニミドプロピオン酸、2-シトラコニミド2-プロパノ酸、N-5-カルボキシペンチルシトラコニミド、2-シトラコニミドコハク酸、N-(2,3-ジクロロシクロプロピル)シトラコニミド、2-シトラコニミド-1,2-エポキシオキシラン、N-(1-ブチルトリオール)シトラコニミド、N-2-ヒドロキシエチルシトラコニミド、N-(アミル)シトラコニミド、N-(オキシル)シトラコニミド、N-(フルフリル)シトラコニミド、1-シトラコニミド-2-フェニルプロピル、N-(フェニル)シトラコニミド、N-ペンチルシトラコニミド、2-シトラコニミド-4-メチルフェニル、N-(4-プロキフェニル)シトラコニミド、4-シトラコニミドアセチルベンゼン、N-4-カルボキシフェニルシトラコニミド、4-シトラコニミドニトロベンゼン、4-シトラコニミド

1,4-フェニール、2-シトラコニミドイソプロピルベンゼン、2-シトラコニミド-1-メチルエチルベンゼン、2-シトラコニミド-2-メチル、N-エトキシカルボニルシトラコニミド、N-(4-フェニルアリノフェニル)シトラコニミド、N-ジフェニルメチルシトラコニミド、N-ジフェニルプロピルシトラコニミド、及びこれらの組合せを包含する、これに限定されない。ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に、シトラコニミド系化合物のための実質量を添加することによりシトラコニミドをインタイプに形成することも可能である。たとえば、N-(1-ブチル)シトラコニミドの代りに、N-ブチラコニミドと1-ブチルアミン、又はN-(1-ブチル)シトラコニミドと1-ブチルアミンとを添加する。

好ましくは、シトラコニミド系化合物は、RがC₈〜C₁₈アルキル、C₇〜C₁₀アリール又はC₇〜C₁₀アルキル基であるところの群から選ばれ、より好ましくは、シトラコニミド系化合物がN-ベンジルシトラコニミド又はN-フェニルシトラコニミドである。

本発明の別の実施態様において、RはC₈〜C₁₈アルキル基でありうる。好ましくは、シトラコニミド系化合物は、N-アリールシトラコニミド、N-アルケニルシトラコニミド系化合物の使用は、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の機械的強度の改善をもたらす、得られる変性した樹脂はシトラコニミド系化合物中のN-アルケニル基に由来する不飽和基を有する。従って、こ

の変性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、変性に就いて、たとえばフリーラジカル開始剤の存在下で調製されることである。

本発明で用いられるシトラコニミド系化合物は、樹脂中のポリマー成分の合計重量に対して、0.1〜10重量%、好ましくは、0.5〜5重量%の量で存在する。

本発明の変性方法の条件は、次項において開示であり、当該分野で知られており、本発明は、樹脂組成物の改善をもたらす変性剤としてシトラコニミド系化合物の選択にあり、またポリフェニレンエーテル樹脂組成物の官能化にある。条件は、下記のようなものであることが知られる。

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物及びシトラコニミド系化合物は、慣例の樹脂コンパウンド用溶媒またはコンパウンド用揮発油などの中で一緒にされ、溶剤添加されることである。フェニレンエーテル樹脂組成物を加熱混合し、次にこれにシトラコニミド系化合物を加える（たとえば射出成形プロセスにおいて）ことができるが、最も実用的かつ簡便な加工方法は、成分を完全にドライブレンドして成分の良く混合された完全な分散を作り、次にドライブレンド物を押出機に通して樹脂組成物とし、押出物を冷却し、切斷してペレット又はタブレットとすることである。ドライブレンドイングは、室温ないしポリフェニレンエーテル樹脂組成物の融点より下の温度で実施できる。押出温度は、樹脂組成物の融点と減成温度（劣化温度）との間の範囲であり、好ましくは170〜350℃、より好ましくは

240〜300℃である。外部加熱と共に高い剪断プロセスの使用は、成分の完全混合、ポリマー成分の溶解を達成し、そしてシトラコニミド系化合物と樹脂組成物の相互作用を達成するために必要な条件を提供する。

ポリフェニレンエーテル樹脂は、高融点物質であり、完全に溶解混合することが困難である。従って、溶融加工の成功のために、高剪断混合装置または一軸又は二軸コンパウンド用押出機が一般に好ましい。そのような装置、特に二軸コンパウンド用押出機は、高剪断及び完全混合によりポリフェニレンエーテル樹脂を迅速に加工でき、短い停留時間を可能にする。これらの樹脂組成物をコンパウンドするために、加熱ローラー、パンバリーキナーなどを用いることもできるが、長い混合時間を必要とするかも知れない。このことは、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の架橋、ゲル化、及び/又は酸化をもたらす。従って、これらの装置は、そのような不都合な結果を避けるための注意が払われた場合に、本発明の目的のために用いられる。

ポリフェニレンエーテル樹脂は、公知の化合物であり、たとえば米国特許第 3,306,874号、第 3,308,875号、第 3,257,357号及び第 3,257,358号明細書に記載されている。ポリフェニレンエーテル樹脂とは、あるポリマー及び/又はコポリマーを包含すると理解すべきである。ポリフェニレンエーテル樹脂は、たとえばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-5-

プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-5-プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、又はこれらとたとえば2,3,6-トリメチルフェニールとのコポリマーでありうる。

本発明に従うポリフェニレンエーテル樹脂組成物はまた、スチレン系物質またはポリスチレン又はゴム変性ポリスチレンを含むことができる。他の適当なスチレン系物質は、置換されたスチレン系化合物から導出されるポリマー及びスチレン系コポリマーまたはスチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、及びスチレン-アクリロニトリル-ブタジエン-ポリマーである。ポリフェニレンエーテル樹脂は、任意の比でスチレン系物質と一緒にされうる。好ましくは、ポリフェニレンエーテル樹脂とスチレン系物質の比は、1:20〜20:1、より好ましくは1:5〜10:1である。

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物はまた、ポリアミドを含むことができる。ポリアミドは、ナイロン樹脂を包含し、脂肪族ポリラクタムまたはポリε-カプロラクタム（ナイロン-6）及びより高融点同族体またはε-カプロラクタム-11及びナイロン-12、及び脂肪族ワタミンと脂肪族ジカルボン酸から形成されるポリアミドまたはポリヘキサメチレンセバシド（ナイロン-6, 10）、ポリヘキサメチレンアジバシド（ナイロン-6, 6）などを包含する。有用なポリアミドの更なる例は、非晶質ならびに結晶質のもの、

酸化ポリアミド、及び芳香族-脂肪族コポリマー、ターポリマー、テトラポリマーを包含する。この場合、用いられるポリフェニレンエーテル樹脂は、公知の方法に従った例えば無水マレイン酸により予め変性される。この変性は、樹脂をポリアミドと相容性にする。しかし、この変性は、ポリフェニレンエーテル樹脂又は前記物の高融点特性の改善をもたらさない。本明細書の比較例が示すように、無水マレイン酸によるポリフェニレンエーテル樹脂の変性は、粘度の増大をもたらす、これは熔融流動特性の悪化を意味する。

上記の成分に加えて、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物はまた、該樹脂と組合せて有用であると知られている補助物質、たとえば衝撃強度を改善する物質たとえばブロッカポリマー、ポリフェニレンエーテル樹脂に相容性を与える物質、及びフィラーたとえばガラス繊維、静電防止剤、顔料などを含むことができる。

本発明を、下記の実施例により更に説明するが、実施例はいかなる様式においても本発明を限定するものではない。発明の範囲は、添付の請求の範囲により決められるべきである。

実 施 例

材 料

材料は、ポリフェニレンエーテル樹脂の 100部当りの部 (phr) で示される。

ポリフェニレンエーテル樹脂

MC1-DPhM =
N-ジフェニルメチルシトラコニイミド
MC1-DPhP =
N-ジフェニルプロピルシトラコニイミド
MC1-D =
N-4デシルシトラコニイミド
NPM1 =
N-フェニルマレイミド
NBM1 =
N-ベンジルマレイミド
DBM =
ジブチルマレート
MAH =
無水マレイン酸
MA1C =
N-オクタデシルマレイン酸アミド

硬化剤

Px30 = 2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン
(Perkadox (西原) 30、アゾケミカルズ製)

PPE組成物のコンパウンディング

特記なき限り、組成物の良好な均一性を保証すべくPPEは変性剤と重量で5〜15分間ドライブレンドされた。

PPE組成物の変性

種々の変性剤によるPPE組成物の変性は、ロールセンサーを含む Rheonix 600 両面チャンパーを備えられたBach

PPE =

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)

(PPE600、

ゼネラルエレクトリックアプラスチックスズ)

変性剤

NPC1 =
N-フェニルシトラコニイミド
NBC1 =
N-ベンジルシトラコニイミド
MC1-OD =
N-オクタデシルシトラコニイミド
MC1-A =
N-アリルシトラコニイミド
MC1-DP =
N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)シトラコニイミド
MC1-CM =
N-カルボキシメチルシトラコニイミド
MC1-CP =
N-5-カルボキシペンチルシトラコニイミド
MC1-CPH =
N-4-カルボキシフェニルシトラコニイミド
MC1-GA =
2-シトラコニイミドグルタル酸
MC1-DPA =
N-(4-フェニルアミノフェニル)シトラコニイミド

e Rheocord System 48を用いて測定された。反応時間は、30sec、180℃で15分間であった。最終トルクは、15分後に測定された。

変性例1〜5及び比較例A〜D

PPEが、変性剤系に含むマレイミド系化合物及び本発明に従うシトラコニイミド系化合物により変性された。表1の結果から判るように、シトラコニイミド系化合物の使用は、マレイミド系化合物の使用に比べて、最終トルクより大きな減少、すなわちPPEの熔融流動性の改善をもたらす。

表 1

実施例 番号	組成	硬化剤 濃度 (phr)	摩擦特性	
			最終トルク (kg)	減少 (%)
対 照	PPE	—	13.03	0
A	PPE+NPMI	0.43	12.33	5.4
1	PPE+NPCI	0.42	10.34	20.8
2	PPE+NBCI	0.50	10.63	18.4
B	PPE+NPMI	1.30	10.65	18.3
C	PPE+NPMI	1.40	9.30	32.1
3	PPE+NPCI	1.40	6.26	52.0
4	PPE+NBCI	1.51	6.35	51.3
D	PPE+NPMI	2.50	5.47	58.0
5	PPE+NPCI	2.50	3.68	71.2
6	PPE+NBCI	2.53	4.07	68.8

比較例 E-1

N-フェニルシトラコニミド (NPCI) による PPE の硬化は、従来技術の他の硬化剤すなわちジブチルマレート (DBM) 及び無水マレイン酸 (MAH) による PPE の硬化と比較した。表 2 の結果が示すように、ジブチルマレートによる PPE の硬化は、シトラコニミドによる PPE の硬化に比べて最終トルクのより小さい減少を結果した。無水マレイン酸の使用は、最終トルクの増大を

もたらし、粘度の増大 (すなわち PPE の増粘流動性の悪化) を意味する。

表 2

実施例 番号	組成	硬化剤 濃度 (phr)	摩擦特性	
			最終トルク (kg)	減少 (%)
対 照	PPE	—	13.03	0
1	PPE+NPCI	0.02	12.34	20.8
E	PPE+DBM	0.51	11.12	14.7
F	PPE+MAH	0.74	14.12	増大
3	PPE+NPCI	1.40	6.26	52.0
G	PPE+DBM	1.50	6.26	52.0
H	PPE+MAH	1.37	14.01	増大
B	PPE+NPCI	2.50	3.68	71.2
I	PPE+DBM	2.50	3.68	71.2

実施例 7-10

PPE に官能化シトラコニミド系化合物を加えることにより PPE を硬化した。表 3 の結果は、最終トルクが官能化シトラコニミド系化合物での硬化により著しく減少したことを示す。これら官能化シトラコニミド系化合物はまた、それらが硬化 PPE 中に官能基を導入するという更なる利点を与える。

表 3

実施例 番号	組成	硬化剤 濃度 (phr)	摩擦特性		官能基
			最終トルク (kg)	減少 (%)	
対 照	PPE	—	13.03	0	—
7	PPE+MCI-DP	1.30	8.54	34.8	ヒドロシル
8	PPE+MCI-DP	2.50	7.75	40.5	ヒドロシル
9	PPE+MCI-CM	1.37	11.71	10.1	酸

実施例 12 及び比較例 J

PPE を N-アリルシトラコニミドで硬化し (実施例 10a)、そして続いて増粘剤として P×30 を用いて増粘した (実施例 12b)。表 4 の結果は、PPE 中の P×30 量値は、PPE の摩擦粘度における増大に全く影響を持たない (比較例 J) ことを示す。しかし、PPE の硬化における N-アリルシトラコニミドの使用は、摩擦粘度の著しい減少を結果する。従って、P×30 の添加は、摩擦粘度の増大を示し、PPE にグラフトされたシトラコニミド化合物のアリル基が P×30 より増粘されたことを示す。

表 4

実施例 番号	組成	P×30/ MCI-A 濃度 (phr)	摩擦特性	
			最終トルク (kg)	減少 (%)
対 照	PPE	—	13.03	0
J	PPE+P×30	2.50	11.44	12.2
10a	PPE+MCI-A	1.11	7.94	39.6
12b	PPE+P×30	2.50	39.25	×

X=増粘された

実施例 11-13

PPE とポリスチレン (PS) のブレンド (1:1) 及び PPE とポリアリド (PA) (Koryl (商標) GTX、ゼネラルエレクトリックプラスチックス製) のブレンドが、本発明に供し N-フェニルシトラコニミドにより硬化された。表 5 の結果から判るように、PPE を含むブレンドにおけるシトラコニミド化合物の使用は、最終トルクの減少を結果し、従って、PPE 組成物の増粘流動性の改善をもたらす。

表 5

実施例 番号	組成	硬化剤 濃度 (phr)	摩擦特性	
			最終トルク (kg)	減少 (%)
対 照 1	PPE/PS	—	1.45	0
11	PPE/PS+NPCI	2.50	1.04	28.1
対 照 2	Noryl GTX	—	1.91	0
12	Noryl GTX+NPCI	2.50	0.90	52.8

実施例 12-15 及び比較例 K

PPE を、シトラコニミド系化合物、官能化シトラコニミド系化合物及び従来技術の硬化剤で硬化した。表 6 の結果は、最終トルクが、従来技術の硬化剤の使用に比べて、シトラコニミド系化合物 (官能化されている又はされていない) での硬化により著しく減少されることを示している。官能化シトラコニミド系化合物は、硬化された PPE 中に官能基を導入するという更なる利点を与えることも示されている。

2 4

試料番号	試 験 法	酸性剤濃度 (phr)	硬化速度		官能
			最終トルゲ (%)	減少 (%)	
対 照	PFE	-	12.23	9	-
13	PFE+MCI-CPh	1.50	5.48	55.0	酸
14	PFE+MCI-CP	1.50	9.17	49.8	酸
15	PFE+MCI-GA	1.33	9.3	34.6	酸
16	PFE+MCI-OD	1.50	5.37	56.1	酸
K	PFE+MAIC	1.50	10.65	12.9	一

★＝5分程度で測定されたトピク

實例 17~20

PPEを、シトラコニミド系化合物及び官能化シトラコニミド系化合物で変性した。表7の結果を、最終トルゲルシトラコニミド系化合物(官能化されている又はされていない)での変性により著しく減少されていることを示している。官能化シトラコニミド化合物が、変性されたPPE中に官能基を導入したと見なされる点を与えることも示されている。

2

実験例 番号	組 成	変性率		増殖状況		培養基
		菌 数 (phr)	最終トルク (Oa)	減少 (%)		
対 照	PFE	-	13.03	0	-	
17	PFE+MCI-D	1.51	6.7	48.6	-	
18	PFE+MCI-DPhM	1.53	8.3	36.3	-	
19	PFE+MCI-DPP	1.52	7.3	44.0	-	
20	PFE-MCI-DPA	3.00	4.1	87.0	フェニルエーシ	

实施例 21~22

酸性の腐に PPE とシトラコンミド系化合物を 150℃で 1 時間、空気中でドライブレンドした。表 8 の結果は、最終トルクが、別開と比べてシトラコンミド系化合物での酸性により著しく減少されることを示す。

● ●

実施例 番 号	組 成	硬化剤 濃 度 (phr)	溶 融 粘 度	
			最終トルク (kg)	減 少 (%)
対 照	P P E	-	13.8	0
21	P P E + N P C I	1.4	6.2	55
22	P P E + N B C I	1.51	7.2	48

國 際 通 商 條 約

PS1/EP 93/01678

[illegible]

國際調查報告

EP 8301470
LA 16117

9A 76113

This source lists the person directly involved resulting in the subject's arrest and is an above-national information source report. The source is an informant to the European Patent Office (EPO) in the UK. The European Patent Office is an EU body for those particulars which are merely given for the purpose of information. 12/10/95

From: (date and date in natural script)	From: (date date)	Phone number number(s)	Phone number
US-A-07120540	29-01-81	AL-A- 6423114 AL-B- 642313 AL-A- 6179886 EP-A-8 0712051 JP-1 61506023 US-A- 6886197	18-01-87 19-10-90 19-08-87 19-08-87 29-07-88 19-12-89